



METHOD FOR PRODUCING INHERENTLY MICROBICIDAL POLYMER SURFACES

Patent number: WO0069933
Publication date: 2000-11-23
Inventor: OTTERSBAACH PETER (DE); KOSSMANN BEATE (DE)
Applicant: CREAIVIS TECH & INNOVATION GMBH (DE); OTTERSBAACH PETER (DE); KOSSMANN BEATE (DE)
Classification:
- international: **A01N25/34; A01N37/44; A61L15/46; A61L27/54; C08F220/34; C08F283/04; C08F291/00; C09D5/14; A01N25/34; A01N37/44; A61L15/16; A61L27/00; C08F220/00; C08F283/00; C08F291/00; C09D5/14; (IPC1-7): C08F220/34; A01N33/12**
- european: **A01N25/34; A01N37/44; A61L15/46; A61L27/54; C08F220/34; C08F283/04; C08F291/00; C09D5/14**
Application number: WO2000EP02780 20000330
Priority number(s): DE19991021900 19990512

Also published as:

 EP1183289 (A1)
 DE19921900 (A)

Cited documents:

 EP0204312
 DE19646965
 EP0862859
 WO9112282

Report a data error here**Abstract of WO0069933**

The invention relates to a method for producing antimicrobial polymers by the polymerisation of aliphatic unsaturated monomers which are at least simply functionalised by a secondary amino group. The antimicrobial polymers which are produced by the inventive method can be used as a microbicidal coating, among others, on hygiene articles or in the medical field and also in lacquers or protective paints.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-544346

(P2002-544346A)

(43) 公表日 平成14年12月24日 (2002. 12. 24)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 F 20/34		C 0 8 F 20/34	4 C 0 8 1
A 6 1 L 29/00		A 6 1 L 29/00	P 4 J 0 2 6
31/00		31/00	P 4 J 0 3 8
C 0 8 F 291/00		C 0 8 F 291/00	4 J 1 0 0
C 0 9 D 151/00		C 0 9 D 151/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-618348(P2000-618348)
 (86) (22) 出願日 平成12年3月30日 (2000. 3. 30)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年11月12日 (2001. 11. 12)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP00/02780
 (87) 国際公開番号 WO00/69933
 (87) 国際公開日 平成12年11月23日 (2000. 11. 23)
 (31) 優先権主張番号 199 21 900. 1
 (32) 優先日 平成11年5月12日 (1999. 5. 12)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, IL, JP, KR, NO, NZ, PL, RU, US

(71) 出願人 クレアヴィス ゲゼルシャフト フュア
 テヒノロジー ウント イノヴェイション
 ミット ベシュレンクテル ハフツング
 ドイツ連邦共和国 マール パウルーバウ
 マン-シュトラッセ 1
 (72) 発明者 ベーター オッターズパッハ
 ドイツ連邦共和国 ヴィンデック ツム
 ボイエル 14
 (72) 発明者 ベアーテ コスマン
 ドイツ連邦共和国 ハーゲン リッペルト
 シュトラッセ 13
 (74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内在性の殺微生物性ポリマー表面を製造する方法

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも1箇所第二級アミノ基により官能化されている脂肪族の不飽和モノマーを重合することにより抗微生物性ポリマーを製造する方法に関する。本発明により製造される抗微生物性ポリマーは殺微生物性被覆として、特に衛生製品に又は医療の分野に及び塗料又は保護塗装に使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 抗微生物性ポリマーを製造する方法において、少なくとも1箇所で第二級アミノ基により官能化されている脂肪族の不飽和モノマーを重合することを特徴とする、抗微生物性ポリマーを製造する方法。

【請求項2】 一般式：



[R₁はO原子、N原子又はS原子により置換されていてもよい、50個までの炭素原子を有する分枝、非分枝又は環状の、飽和又は不飽和の炭化水素基であり、かつ

R₂はO原子、N原子又はS原子により置換されていてもよい、25個までの炭素原子を有する分枝、非分枝又は環状の、飽和又は不飽和の炭化水素基である]で表される脂肪族、不飽和の、第二級アミノ基により官能化されたモノマーを使用する、請求項1記載の方法。

【請求項3】 他の脂肪族の不飽和モノマーとの重合を実施する、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 支持体上で重合を実施する請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 重合を支持体のグラフト重合として実施する請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 グラフト重合の前に支持体をUV照射、プラズマ処理、コロナ処理、火炎処理、オゾン化、放電又はγ照射により活性化する請求項5記載の方法。

【請求項7】 グラフト重合の前に支持体を光感作物質でのUV照射により活性化する請求項5記載の方法。

【請求項8】 請求項1から7までのいずれか1項記載の方法により製造された抗微生物性ポリマーの、該ポリマーからなる抗微生物性被覆を有する製品を製造するための使用。

【請求項9】 請求項1から7までのいずれか1項記載の方法により製造された抗微生物性ポリマーの、該ポリマーからなる抗微生物性被覆を有する医療技

術的物品を製造するための使用。

【請求項10】 請求項1から7までのいずれか1項記載の方法により製造された抗微生物性ポリマーの、該ポリマーからなる抗微生物性被覆を有する衛生製品を製造するための使用。

【請求項11】 請求項1から7までのいずれか1項記載の方法により製造された抗微生物性ポリマーの塗料、保護塗装又は被覆への使用。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、アミノ官能化されたモノマーの重合により抗微生物性ポリマーを製造する方法及びこうして製造された抗微生物性ポリマーの使用に関する。

【0002】

本発明は、更にアミノ官能化されたモノマーの支持体上のグラフト重合により抗微生物性ポリマーを製造する方法及びこうして製造された抗微生物性の支持体の使用に関する。

【0003】

配管系、容器又は包装材料の表面上の細菌の棲息及び蔓延は非常に望ましくない。屢々、粘液層が生じ、これらは微生物個体群を極度に増大させ、水、飲料及び食品の品質を持続的に損ね、更には製品の腐敗並びに消費者の健康上の損害に導くことがある。

【0004】

衛生を重要視する全ての生活領域から微生物を遮断するべきである。それには、特に陰部のため及び病人及び老人の看護のための直接の身体接触用のテキスタイルが関係する。更に看護病棟での家具表面及び機器表面から、特に集中看護及び乳幼児の世話の分野で、病院において、特に手術及び危機的な感染ケースのための隔離病棟並びにトイレにおいて細菌を遮断するべきである。

【0005】

目下のところ必要の場合又は万一の場合に、消毒剤として多少は広範囲かつ強力な抗微生物作用を有する化学物質又はそれらの溶液並びに混合物で細菌に対して器具、家具の表面及びテキスタイルが処理される。かかる化学的薬剤は非特異的に作用し、しばしばそれ自体に毒性又は刺激性があるか、又は健康的に問題となる分解生成物を形成する。しばしば、相応して敏感な人において不適合性が示される。

【0006】

表面での細菌の蔓延に対する更なる措置は、抗微生物作用を有する物質をマトリックス中に組み込むことである。

【0007】

ｔ-ブチルアミノエチルメタクリレートはメタクリレート化学の商慣習上のモノマーであり、特に親水性成分として共重合において使用される。このように、EP-PS0290676号においては、種々のポリアクリレート及びポリメタクリレートの殺細菌性の第4級アンモニウム化合物の固定化のためのマトリックスとしての使用を記載している。

【0008】

別の技術分野からは、US-PS4532269号がブチルメタクリレート、トリブチルスズメタクリレート及びｔ-ブチルアミノエチルメタクリレートからなるターポリマーを開示している。該ポリマーは抗微生物性の船体塗料として使用され、その際、親水性のｔ-ブチルアミノエチルメタクリレートはポリマーの緩慢な浸蝕を提供し、そして毒性の高いトリブチルスズメタクリレートが抗微生物性の作用物質として遊離する。

【0009】

これらの使用において、アミノメタクリレートを用いて製造されたコポリマーは、支持体から拡散又はマイグレーションしうる添加された殺細菌性の作用物質のためのマトリックス又は支持体物質だけである。この種のポリマーは、表面上に必要な“最低阻害濃度”（MIK）が最早達成されない場合は多かれ少なかれその作用を迅速に失う。

【0010】

欧州特許出願第0862858号明細書及び同第0862859号明細書から、ｔ-ブチルアミノエチルメタクリレート、第二級アミノ官能基を有するメタクリル酸エステルのホモポリマー及びコポリマーが内在性の殺微生物特性を示すことは公知である。微生物の生活形態の不所望の適合プロセスに、抗生物質研究から公知の細菌の耐性展開をも考慮して効果的に対処するために、将来的にも新規の組成及び改善された作用に基づく系を開発しなければならない。

【0011】

従って、本発明の課題は、新しい形式の抗微生物性に作用するポリマーを開発することである。このポリマーは場合により被覆として表面での細菌の棲息及び

蔓延を防ぐべきである。

【0012】

意想外にも、少なくとも1箇所で第二級アミノ基により官能化されている、脂肪族の不飽和モノマーの重合により、持続的に殺微生物性であり、溶剤及び物理的な負荷により腐食されず、マイグレーションを示さない表面を有するポリマーが得られることが見出された。この場合に他の環境を破壊する作用物質を使用することは必要でない。

【0013】

本発明の対象は、抗微生物性ポリマーの製造方法であり、少なくとも1箇所で第二級アミノ基により官能化されている脂肪族の不飽和モノマーを重合することを特徴とする。

【0014】

本発明の方法に使用される少なくとも1箇所で第二級アミノ基により官能化された脂肪族の不飽和モノマーは、50個まで、有利には30個まで、特に22個までの炭素原子を有する炭化水素基を有することができる。アミノ基の置換基はメチル基、エチル基、プロピル基又はアクリル基のような脂肪族又はビニル炭化水素基又は25個までの炭素原子を有する置換された又は置換されていないフェニル基又はシクロヘキシル基のような環状炭化水素基を有することができる。更にアミノ基はアクリロイル基又はオキソ基のようなケト基又はアルデヒド基により置換されていてもよい。

【0015】

十分な重合速度を達成するために、本発明により使用されるモノマーは900 g／モル未満、有利には550 g／モル未満の分子量を有するべきである。

【0016】

本発明の特別の実施態様において、一般式：



[R_1 はO原子、N原子又はS原子により置換されていてもよい、50個までの炭素原子を有する分枝、非分枝又は環状の、飽和又は不飽和の炭化水素基であり、かつ

R₂ はO原子、N原子又はS原子により置換されていてもよい、25個までの炭素原子を有する分枝、非分枝又は環状の、飽和又は不飽和の炭化水素基である]で表される、第二級アミノ基により1箇所で官能化された脂肪族の不飽和モノマーを使用することができる。

【0017】

モノマー成分として、欧州特許第0862858号及び第0862859号に記載された第二級アミノ官能化されたアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルのほかに少なくとも1個の第二級アミノ官能基を有するすべての脂肪族の不飽和モノマー、例えば3-フェニルメチルアミノ-2-ブテン酸エチルエステル、3-エチルアミノ-2-ブテン酸エチルエステル、3-メチルアミノ-2-ブテン酸エチルエステル、3-メチルアミノ-1-フェニル-2-プロペン-1-オン、2-メチル-N-4-メチルアミノ-1-アントラキノイル-アクリルアミド、N-9, 10-ジヒドロ-4-(4-メチルフェニルアミノ)-9, 10-ジオキソ-1-アントラキニル-2-メチル-プロペンアミド、2-ヒドロキシ-3-(3-トリエトキシシリルプロピルアミノ)-2-プロペン酸プロピルエステル、1-(1-メチルエチルアミノ-3-(2-(2-プロペニル)-フェノキシ))-2-プロパノール塩酸塩、3-フェニルアミノ-3-メチル-2-ブテン酸エチルエステル、1-(1-メチルエチルアミノ)-3-(2-(2-プロペニルオキシ)-フェノキシ))-2-プロパノール塩酸塩、2-アクリルアミド-2-メトキシ酢酸メチルエステル、2-アセトアミドアクリル酸メチルエステル、アクリル酸-t-ブチルアミド、2-ヒドロキシ-N-プロペニル-ベンズアミド、N-メチル-2-プロペンアミドが適している。

【0018】

本発明の方法は、少なくとも1箇所で第二級アミノ基により官能化されたモノマーを支持体上で重合することにより実施することができる。支持体上に抗微生物性コポリマーからなる物理吸着した被覆が得られる。

【0019】

支持体材料としては、とりわけ全てのポリマー性プラスチック、例えばポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル及びポリエーテル、ポリエーテルブロックア

ミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリオルガノシロキサン、ポリオレフィン、ポリスルホン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、相応のコポリマー及びブレンド並びに天然ゴム及び合成ゴムが適当であり、これらは放射線感受性基を有するか、又は有さない。また本発明による方法は塗装された又は他にはプラスチックで被覆された金属、ガラス又は木材の成形体の表面上に使用することもできる。

【0020】

本発明の他の実施態様において、少なくとも1箇所で第二級アミノ基により官能化された脂肪族の不飽和モノマーを用いる支持体のグラフト重合により抗微生物性ポリマーを取得することができる。支持体のグラフトは抗微生物性ポリマーの支持体への共有結合を可能にする。支持体として、すでに記載したプラスチックのようなすべてのポリマー材料を使用することができる。

【0021】

支持体の表面は、グラフト重合の前に一連の方法によって活性化させてよい。ここでは、ポリマー表面の活性化のための全ての標準的方法を使用することができる；例えばグラフト重合の前の支持体の活性化はUV照射、プラズマ処理、コロナ処理、火炎処理、オゾン化、 γ 線の放電 (elektrische Entladung) によって行われる方法である。目的に応じて該表面を事前に公知の方法で溶剤を使用して油、脂肪又は別の汚染物を除去する。

【0022】

支持体の活性化は、波長領域170~400nm、有利には170~250nmでのUV照射によって実施できる。適当な照射源は、例えばUV-エキシマ装置、HERAEUS社、Noblelight, Hanau, Deutschlandである。しかしながら、水銀蒸気灯も支持体活性化のために、これらが前記の領域内で膨大な照射成分を放出する場合には適当である。露出時間は、一般に0.1秒~20分、有利には1秒~10分である。

【0023】

標準的なポリマーのUV照射による活性化は、更に付加的な光感作物質によって実施できる。このために、光感作物質、例えばベンゾフェノンを支持体表面上

に塗布し、照射させる。同様にこれは水銀蒸気灯によって0.1秒～20分、有利には1秒～10分の露出時間で実施できる。

【0024】

活性化は、本発明によればRFプラズマ又はマイクロウェーブプラズマ (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) でのプラズマ処理によっても空气中、窒素雰囲気又はアルゴン雰囲気中でも達成できる。露出時間は、一般に2秒～30分、有利には5秒～10分である。エネルギー投入は実験装置で100～500W、有利には200～300Wである。

【0025】

更にコロナ装置 (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) を活性化のために使用してもよい。露出時間はこの場合、一般に1～10分、有利には1～60秒である。

【0026】

放電、電子線又は γ 線 (例えばコバルト60源から) 並びにオゾン化による活性化は、一般に0.1～60秒の短い露出時間を可能にする。

【0027】

支持体表面の火炎処理は、同様にその活性化に導く。適当な装置、特にバリエー火炎フロント (Barriere-Flammfront) を有する装置は簡単な方法で施設できるか、又は例えばARCO TEC社 (71297 Moensheim, Deutschland) から購入できる。これらは可燃ガスとして炭化水素又は水素を使用して作業できる。それぞれの場合において、有害な支持体の過熱を回避せねばならない。このことは火炎処理側の反対側の支持体表面上の冷却された金属面との密な接触によって容易に達成できる。火炎処理による活性化は、それに相応して比較的薄い平坦な支持体に限定される。露出時間は一般に0.1秒～1分、有利には0.5～2秒であり、その際、例外なく無発光の火炎の周りで処理され、支持体表面から外部火炎フロントへの距離は0.2～5cm、有利には0.5～2cmである。

【0028】

こうして活性化された支持体表面は公知の方法、例えば浸漬、噴霧又は塗布によって、場合により溶液中の第二級アミノ基により少なくとも1箇所で官能化さ

れている脂肪族の不飽和モノマーで被覆される。溶剤としては、水及び水-エタノール混合物が選択されるが、別の溶剤をこれらが前記モノマーに対して十分に可溶性であり、かつ支持体表面を良好に湿潤させるのであれば使用できる。他の溶剤は、例えばエタノール、メタノール、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン及びアセトニトリルである。モノマー含量1～10質量%、例えば約5質量%を有する溶液が実際に選択され、一般に一回で付着する、支持体表面を覆う0.1 μm より大きくてよい層厚を有する被覆をもたらす。

【0029】

活性化された表面上に塗布されたモノマーのグラフト重合は、目的に応じて電磁線の可視領域の短波区域又はUV領域の長波区域の照射によって開始できる。例えば波長250～500 nm、有利には290～320 nmのUVエキシマーの照射が非常に適当である。また本願では、水銀蒸発灯は、前記の領域で膨大な照射成分を達成する場合に適当である。露出時間は一般に10秒～30分、有利には2～15分である。

【0030】

更にグラフト重合は、欧州特許出願第0872512号明細書に記載されている、浸漬されたモノマー分子及び開始剤分子のグラフト重合に基づく方法によって達成することができる。

【0031】

本発明による方法において、第二級アミノ基によって官能化されたモノマーの他に他の脂肪族の不飽和モノマーを使用することができる。このように、モノマー混合物として第二級アミノ基によって少なくとも1箇所で官能化された脂肪族の不飽和モノマーは、アクリレート又はメタクリレート、例えばアクリル酸、*t*-ブチルメタクリレート又はメチルメタクリレート、スチレン、ビニルクロリド、ビニルエーテル、アクリルアミド、アクリルニトリル、オレフィン（エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン）、アリル化合物、ビニルケトン、ビニル酢酸、ビニルアセテート又はビニルエステルとともに使用してよい。

【0032】

本発明による方法によって製造される、第二級アミノ基によって少なくとも1箇所で官能化されている脂肪族の不飽和モノマーからなる抗微生物性ポリマーは支持体表面上にグラフトせずに殺微生物性又は抗細菌性を示す。

【0033】

本発明による方法をグラフトせずに直接支持体表面上に使用する場合には、慣用のラジカル開始剤を添加することができる。開始剤として、とりわけアゾニトリル、アルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシド、アシルペルオキシド、ペルオキシケトン、ペルエステル、ペルオキシカーボネート、ペルオキシジスルフェート、ペルスルフェート及び全ての慣用の光開始剤、例えばアセトフェノン、 α -ヒドロキシケトン、ジメチルケタール及びベンゾフェノンを使用できる。重合開始は、更に熱的にか、又は既に説明したように電磁線、例えばUV光又は γ 線によって実施できる。

【0034】

変性ポリマー支持体の使用

本発明の他の対象は、本発明により製造された抗微生物性ポリマーの抗微生物作用を有する製品の製造のための使用及びこうして製造された製品である。これらの製品は本発明により変性されたポリマー支持体を含有するか、又はこれらなる。かかる製品は、有利にはポリアミド、ポリウレタン、ポリエーテルブロックアミド、ポリエステルアミド又はポリエステルイミド、PVC、ポリオレフィン、シリコーン、ポリシロキサン、ポリメタクリレート又はポリテレフタレートに基づき、これらは本発明により製造されたポリマーで変性された表面を有する。

【0035】

この種の抗微生物作用を有する製品は、例えばかつ特に食品加工のための機械部材、空調設備の構造部材、屋根、浴室用品及びトイレ用品、キッチン用品、衛生装置の構成成分、動物の檻及び小屋の構成成分、玩具、水系の構成成分、食品の包装、機器の操作エレメント（タッチパネル）及びコンタクトレンズである。

【0036】

更に、本発明の対象は、本発明により製造された抗微生物性ポリマーによって表面を変性されたポリマー支持体を、衛生製品又は医療技術的物品の製造のために使用することである。有利な材料上での前記の態様は相応して価値がある。かかる衛生製品は、例えば歯ブラシ、便座、櫛及び包装材料である。衛生用品という名称には、場合により多くの人に触れられる別のもの、例えば電話の受話器、階段の手すり、ドアノブ及び窓の取っ手並びに公共交通機関でのつり革及び手すりが含まれる。医療技術的物品は、例えばカテーテル、チューブ、カバリングシート又は外科の器具セットである。

【0037】

本発明の方法により製造されるポリマー、コポリマー又はグラフトポリマーは、できるだけ無細菌、すなわち殺微生物性の表面又は付着防止特性を有する表面が重要な至る所で使用できる。本発明の方法により製造されるポリマー又はグラフトポリマーのための使用例は、特に塗料、保護塗装又は以下の分野：

- － 海洋：船体、港湾施設、ブイ、掘削装置、バラストウォータータンク
 - － 家屋：屋根、地下室、壁、ファサード、温室、日よけ、庭の垣根、木材保護
 - － 衛生：公衆トイレ、浴室、シャワーカーテン、トイレ用品、水泳プール、サウナ、継ぎ目、シーラント
 - － 食品：機械、キッチン、キッチン用品、スポンジ、玩具、食品の包装、ミルクの加工、飲料水系、化粧品
 - － 機械部材：空調設備、イオン交換体、工業用水、太陽光設備、熱交換体、バイオリアクター、膜
 - － 医療技術：コンタクトレンズ、オムツ、膜、移植物
 - － 日用品：自動車の座席、衣類（ストッキング、スポーツウェア）、病院の設備、ドアノブ、電話の受話器、公共交通機関、動物の檻、レジスター、カーペット床、壁紙
- での被覆である。

【0038】

本発明を更に説明するために、本発明を詳細に説明する以下の実施例を示すが

、その範囲は請求の範囲に示されるものに限定されない。

【0039】

例1

ポリアミド12フィルムを、1ミリバールの圧力で2分間、Heraeus社のエキシマー放射源の172nm放射線にさらす。こうして活性化されたフィルムを、保護ガス下に照射反応器に入れ、固定する。その後フィルムを、保護ガス向流で2-アクリルアミド-2-メトキシ酢酸メチルエステル (Aldrich社) 3g及びメタノール97gの混合物20mlで被覆する。照射室を閉鎖し、308nmの波長の放射を有するHeraeus社のエキシマー照射装置の下10cmの距離に配置する。照射を開始し、露光時間は15分である。引き続きフィルムを取り出し、メタノール30mlで洗浄する。その後フィルムを真空中50℃で12時間乾燥する。引き続きフィルムを水中で30℃で6時間に5回抽出し、その後50℃で12時間乾燥する。

【0040】

引き続きフィルムの裏側を同様に処理し、最後に両側をグラフトポリマーで被覆したポリアミドフィルムが得られる。

【0041】

例1a

例1からの被覆したフィルム断片(5×4cm)を、スタフィロコッカス・アウレウス (*Staphylococcus aureus*) の試験細菌懸濁液30mlに入れ、振る。15分の接触時間後、試験細菌懸濁液1mlを取り出し、試験バッチ中の菌の数を測定する。この時間の経過後、スタフィロコッカス・アウレウスの菌はもはや検出されない。

【0042】

例1b

例1からの被覆したフィルム断片(5×4cm)をシユードモナス・アエルギノーザ (*Pseudomonas aeruginosa*) の試験細菌懸濁液30mlに入れ、振る。60分の接触時間後、試験細菌懸濁液1mlを取り出し、試験バッチ中の菌の数を測定する。この時間の経過後、菌の数は 10^7 から 10

⁴に減少する。

【0043】

例2

ポリアミド12フィルムを、1ミリバールの圧力で2分間Heraeus社のエキシマー放射源の172nm放射線にさらす。こうして活性化されたフィルムを、保護ガス下に照射反応器に入れ、固定する。その後フィルムを、保護ガス向流で2-アセトアミドアクリル酸メチルエステル (Aldch) 3g及びメタノール97gの混合物20mlで被覆する。照射室を閉鎖し、308nmの波長の放射を有するHeraeus社のエキシマー照射装置の下10cmの距離に配置する。照射を開始し、照射時間は15分である。引き続きフィルムを取り出し、メタノール30mlで洗浄する。その後フィルムを真空下、50℃で12時間乾燥する。引き続きフィルムを水中で30℃で6時間に5回抽出し、その後50℃で12時間乾燥する。

【0044】

引き続きフィルムの裏側を同様に処理し、最後に両側をグラフトポリマーで被覆したポリアミドフィルムが得られる。

【0045】

例2a

例2からの被覆したフィルム断片(5×4cm)を、スタフィロコッカス・アウレウスの試験細菌懸濁液30mlに入れ、振る。15分の接触時間後、試験細菌懸濁液1mlを取り出し、試験バッチ中の菌の数を測定する。この時間の経過後、菌の数は 10^7 から 10^4 に減少した。

【0046】

例2b

例2からの被覆したフィルム断片(5×4cm)を、シェードモナス・アエルギノーザの試験細菌懸濁液30mlに入れ、振る。60分の接触時間後、試験細菌懸濁液1mlを取り出し、試験バッチ中の菌の数を測定する。この時間の経過後、菌の数は 10^7 から 10^4 に減少する。

【0047】

例 3

ポリアミド12フィルムを、2分間1ミリバールの圧力で、Heraeus社のエキシマー放射源の172nm放射線にさらす。こうして活性化されたフィルムを、保護ガス下に照射反応器に入れ、固定する。その後フィルムを、保護ガス向流でアクリル酸t-ブチルアミド (Aldrich社) 3g及びメタノール97gの混合物20mlで被覆する。照射室を閉鎖し、308nmの波長の放射を有するHeraeus社のエキシマー照射装置の下10cmの距離に配置する。照射を開始し、露光時間は15分である。引き続きフィルムを取り出し、メタノール30mlで洗浄する。その後フィルムを真空下50℃で12時間乾燥する。引き続きフィルムを水中で30℃で6時間に5回抽出し、その後50℃で12時間乾燥する。

【0048】

引き続きフィルムの裏側を同様に処理し、最後に両側をグラフトポリマーで被覆したポリアミドフィルムが得られる。

【0049】

例 3 a

例3からの被覆したフィルム断片(5×4cm)を、スタフィロコッカス・アウレウスの試験細菌懸濁液30mlに入れ、振る。15分の接触時間後、試験細菌懸濁液1mlを取り出し、試験バッチ中の菌の数を測定する。この時間の経過後、スタフィロコッカス・アウレウスの菌はもはや検出されない。

【0050】

例 3 b

例3からの被覆したフィルム断片(5×4cm)をシェードモナス・アエルギノーザの試験細菌懸濁液30mlに入れ、振る。60分の接触時間後、試験細菌懸濁液1mlを取り出し、試験バッチ中の菌の数を測定する。この時間の経過後、菌の数は 10^7 から 10^4 に減少する。

【0051】

例 4

ポリアミド12フィルムを、2分間1ミリバールの圧力で、Heraeus社

のエキシマー放射源の172 nmの放射線にさらす。こうして活性化されたフィルムを、保護ガス下に照射反応器に入れ、固定する。その後フィルムを、保護ガス向流で2-アクリルアミド-2-メトキシ酢酸メチルエステル (Aldrich社) 3 g、メチルメタクリレート (Aldrich社) 2 g及びメタノール95 gの混合物20 mlで被覆する。照射室を閉鎖し、308 nmの波長の放射を有するHeraeus社のエキシマー照射装置の下10 cmの距離に配置する。照射を開始し、露光時間は15分である。引き続きフィルムを取り出し、メタノール30 mlで洗浄する。その後フィルムを真空下50℃で12時間乾燥する。引き続きフィルムを水中で30℃で6時間に5回抽出し、その後50℃で12時間乾燥する。

【0052】

引き続きフィルムの裏側を同様に処理し、最後に両側をグラフトポリマーで被覆したポリアミドフィルムが得られる。

【0053】

例4 a

例4からの被覆したフィルム断片(5×4 cm)を、スタフィロコッカス・アウレウスの試験細菌懸濁液30 mlに入れ、振る。15分の接触時間後、試験細菌懸濁液1 mlを取り出し、試験バッチ中の菌の数を測定する。この時間の経過後、スタフィロコッカス・アウレウスの菌はもはや検出されない。

【0054】

例4 b

例4からの被覆したフィルム断片(5×4 cm)を、シェードモナス・アエルギノーザの試験細菌懸濁液30 mlに入れ、振る。60分の接触時間後、試験細菌懸濁液1 mlを取り出し、試験バッチ中の菌の数を測定する。この時間の経過後、菌の数は 10^7 から 10^4 に減少する。

【0055】

例5

ポリアミド12フィルムを、2分間1ミリバールの圧力で、Heraeus社のエキシマー放射源の172 nmの放射線にさらす。こうして活性化されたフィ

フィルムを、保護ガス下に照射反応器に入れ、固定する。その後フィルムを、保護ガス向流で2-アセトアミドアクリル酢酸メチルエステル (Aldrich社) 3 g、メチルメタクリレート (Aldrich社) 2 g 及びメタノール95 g の混合物20 ml で被覆する。照射室を閉鎖し、308 nmの波長の放射を有するHeraeus社のエキシマー照射装置の下10 cmの距離に配置する。照射を開始し、露光時間は15分である。引き続きフィルムを取り出し、メタノール30 ml で洗浄する。その後フィルムを真空下50℃で12時間乾燥する。引き続きフィルムを水中で30℃で6時間に5回抽出し、その後50℃で12時間乾燥する。

【0056】

引き続きフィルムの裏側を同様に処理し、最後に両側をグラフトポリマーで被覆したポリアミドフィルムが得られる。

【0057】

例5 a

例5からの被覆したフィルム断片 (5×4 cm) を、スタフィロコッカス・アウレウスの試験細菌懸濁液30 ml に入れ、振る。15分の接触時間後、試験細菌懸濁液1 ml を取り出し、試験バッチ中の菌の数を測定する。この時間の経過後、スタフィロコッカス・アウレウスの菌はもはや検出されない。

【0058】

例5 b

例5からの被覆したフィルム断片 (5×4 cm) をシュードモナス・アエルギノーザの試験細菌懸濁液30 ml に入れ、振る。60分の接触時間後、試験細菌懸濁液1 ml を取り出し、試験バッチ中の菌の数を測定する。この時間の経過後、菌の数は 10^7 から 10^4 に減少する。

【0059】

シュードモナス・アエルギノーザ (*Pseudomonas aeruginosa*) 及びスタフィロコッカス・アウレウス (*Staphylococcus aureus*) の細胞に対する前記殺微生物性作用のほかに、すべての試料は同様にクレブシエラ・ニューモニアエ (*Klebsiella pneumoniae*) の細胞に対しても殺滅作用を示す。

iae)、エスケリシア・コリ (*Escherichia coli*)、リゾプ
ス・オリザエ (*Rhizopus oryzae*)、カンジダ・トロピカリス (*Candida tropicalis*) 及びテトラヒメナ・ピリホルミス (*Tetrahymena pyriformis*) の細胞に対する殺微生物性作用
を示した。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成13年5月12日(2001.5.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 抗微生物性ポリマーを製造する方法において、少なくとも1箇所で第二級アミノ基により官能化されている脂肪族不飽和モノマーを重合することを特徴とする、抗微生物性ポリマーを製造する方法。

【請求項2】 一般式：



[R_1 はO原子、N原子又はS原子により置換されていてもよい、50個までの炭素原子を有する分枝、非分枝又は環状の、飽和又は不飽和の炭化水素基であり、かつ

R_2 はO原子、N原子又はS原子により置換されていてもよい、25個までの炭素原子を有する分枝、非分枝又は環状の、飽和又は不飽和の炭化水素基である]で表される脂肪族、不飽和の、第二級アミノ基により官能化されたモノマーを使用する、請求項1記載の方法。

【請求項3】 支持体上で重合を実施する請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 重合を支持体のグラフト重合として実施する請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 グラフト重合の前に支持体をUV照射、プラズマ処理、コロナ処理、火炎処理、オゾン化、放電又は γ 照射により活性化する請求項4記載の方法。

【請求項6】 グラフト重合の前に支持体を光感作物質でのUV照射により活性化する請求項4記載の方法。

【請求項7】 請求項1から6までのいずれか1項記載の方法により製造さ

れた抗微生物性ポリマーの、該ポリマーからなる抗微生物性被覆を有する製品を製造するための使用。

【請求項8】 請求項1から6までのいずれか1項記載の方法により製造された抗微生物性ポリマーの、該ポリマーからなる抗微生物性被覆を有する医療技術的物品を製造するための使用。

【請求項9】 請求項1から6までのいずれか1項記載の方法により製造された抗微生物性ポリマーの、該ポリマーからなる抗微生物性被覆を有する衛生製品を製造するための使用。

【請求項10】 請求項1から6までのいずれか1項記載の方法により製造された抗微生物性ポリマーの塗料、保護塗装または被覆への使用。

【手続補正2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0031

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0031】

本発明の方法においてホモポリマーを製造するために前記モノマーを使用する。他のモノマーの使用は必要でない。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No. PCT/EP 00/02780	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F220/34 A01N33/12	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
A	EP 0 204 312 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 10 December 1986 (1986-12-10)
A	DE 196 46 965 A (RÖHM GMBH) 4 June 1998 (1998-06-04)
A	EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application
A	WO 91 12282 A (H.B. FULLER LICENSING & FINANCING INC.) 22 August 1991 (1991-08-22)
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 13 July 2000	Date of mailing of the international search report 02/08/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 001 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Invent. Application No.

PCT/EP 00/02780

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 204312 A	10-12-1986	US 4708870 A	24-11-1987
		AU 584427 B	25-05-1989
		AU 5809286 A	11-12-1986
		BR 8602524 A	27-01-1987
		CA 1271893 A	17-07-1990
		DE 3673244 D	13-09-1990
		DK 258486 A	04-12-1986
		IL 78979 A	29-04-1990
		IN 166373 A	21-04-1990
		JP 61282304 A	12-12-1986
		NO 862189 A	04-12-1986
		NZ 216359 A	29-08-1989
DE 19646965 A	04-06-1998	DE 19654897 A	04-06-1998
		AU 5051498 A	03-06-1998
		WO 9821253 A	22-05-1998
		EP 0938511 A	01-09-1999
EP 862859 A	09-09-1998	DE 19709076 A	10-09-1998
		CA 2231120 A	06-09-1998
		JP 10251340 A	22-09-1998
		NO 980980 A	07-09-1998
WO 9112282 A	22-08-1991	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 9 D 157/12		C 0 9 D 157/12	
F ターム (参考)	4C081 AA06 AC07 AC08 AC11 BA14 CA231 CB011 CC01 CC03 DA02 EA04 EA12 EA14 EA15 4J026 AA11 AA17 AA24 AA25 AA26 AB02 AB07 AB17 AB19 AB28 AB40 AB44 BA26 BA27 BA39 BB01 BB02 CA09 DB06 DB12 DB13 FA05 GA02 4J038 CG03 CG12 CG131 CG171 CP041 CP081 CP091 CP111 CP131 GA06 GA09 GA13 GA15 LA02 NA03 PB01 PC08 4J100 AA01Q AB07Q AC03Q AE09Q AF10Q AG04Q AL01P AL02P AL02Q AL16P AM02Q AM14P AM15Q BA29P BA29Q BA30P BA30Q CA01 CA03 DA71 EA01 JA01 JA50 JA51 JA60		